

Yarkulov A.Yu.

Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy
Universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: a.yarkulov80@gmail.com

**GIBRID DIATSETATSELLYULOZA-KREMNEZEM
BIONANOKOMPOZITSIYASIGA N-GEPTAN MOLEKULASINING
ADSORBSIYALANISHINI TURLI XIL ADSORBSION MODELLAR BILAN
TAHLILI**

Annotatsiya: Gibrid diatsetatsellyuloza(DAS)-kremnezem bionanokompozitsiyasiga 303 K temperaturada n-geptan molekulasini adsorbsiyalanish izotermasi tahlil qilindi. Adsorbsiya izotermasi Freyndlix, Lengmyur va Dubinin-Radushkevichning adsorbsion parametrlari hisoblab topildi. Bunda adsorbent tarkibi mikrog'ovakli qatlamlardan iborat ekanligi ularda esa bir xil energiyaga ega bo'lgan aktiv markazlar bo'lmashligi va adsorbsiyalanish jarayoni Freyndlixning adsorbsion modeliga mos kelishi aniqlandi. Dubinin-Radushkevichning adsorbsiya energiyasi fizikaviy adsorbsiyalanish jarayoni borishini ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: adsorbsiya, bionanokompozitsiya, Dubinin, diatsetatsellyuloza, gibrid, n-geptan, izoterma, kremnezem, Lengmyur, Freyndlix.

Яркулов А.Ю.

Национальный университет Узбекистана
имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

E-mail: a.yarkulov80@gmail.com

**АНАЛИЗ АДсорбции МОЛЕКУЛЫ Н-ГЕПТАНА НА
ГИБРИДНЫХ ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗА-КРЕМНЕЗЕМНЫХ
БИОНАНОКОМПОЗИЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ
МОДЕЛЕЙ АДсорбции**

Аннотация: Проанализирована изотерма адсорбции молекул н-гептана на гибридном бионанокompозите ДАЦ-кремнезем при температуре 303 К. Изотермы адсорбции рассчитывались с использованием параметров адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича. Установлено, что адсорбент состоит из микропористых слоев, не содержащих активных центров с одинаковой энергией, а процесс адсорбции соответствует модели адсорбции Фрейндлиха. Энергия адсорбции Дубинина-Радушкевича свидетельствовала о том, что происходит физическая адсорбция.

Ключевые слова: адсорбция, бионанокompозиция, гибрид, н-гептан, Дубинин, диацетатцеллюлозы, изотерма, кремнезем, Ленгмюр, Фрейндлих.

Yarkulov A.Yu.

National university of Uzbekistan
named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan

ANALYSIS OF THE ADSORPTION OF N-HEPTANE MOLECULES ON A HYBRID DIOACETATE CELLULOSE-SILICA BIONANOCOMPOSITE USING VARIOUS ADSORPTION MODELS

Annotation: The adsorption isotherms of n-heptane molecules on the hybrid bionanocomposite DAC-silicon at a temperature of 303 K were analyzed. The adsorption isotherms were calculated using the Freundlich, Langmuir, and Dubinin-Radushkevich adsorption parameters. It was established that the adsorbent consists from microporous layers without active centers with equal energy and the adsorption process corresponds to the Freundlich adsorption model. The Dubinin-Radushkevich adsorption energy indicated that physical adsorption has carried.

Keywords: adsorption, bionanocomposition, cellulose diacetate, Dubinin, hybrid, n-heptane, isotherm, silica, Langmuir, Freundlich.

KIRISH. So'ngi yillarda yangi gibrid polisaxarid-kremnezem bionanokompozitsion materiallarni sintezi [1-2], ulardan samarali adsorbentlar, tibbiyotda, texnikada, va xalq xo'jaligida foydalanish bo'yicha qator, jumladan, quyidagi ustuvor yo'nalishlarda tadqiqotlar olib borilmoqda: zol-gel usuli bo'yicha templat ishtirokida kerakli nanog'ovaklarga ega bo'lgan gibrid polisaxarid-kremnezem bionanokompozitsion materiallarni maqsadli sintez qilish, yuqori samarali va yupqa qatlamli xromatografiya uchun sorbentlar olishni takomillashtirish, suvsiz zol-gel usulida gibrid polisaxarid-kremnezem bionanokompozitlarni olish, sintez qilingan birikmalar asosida yangi yuqori samarali sorbent vositalari ishlab chiqishda ularning adsorbsiyalanish xossalarini o'rganish [3-4] dolzarb hisoblanmoqda.

TADQIQOTNING MAQSADI- gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasini n-geptan molekulasi bilan adsorbsiyalanish izotermasini turli xil adsorbsion modellarda tahlili.

TADQIQOT METODOLOGIYASI: Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasini n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermalarini o'lchash uchun universal yuqori vakuumli pretsizion adsorbsion-kalorimetrik uskuna

va unga ulangan Tian-Kalve DAK-1-1A turidagi differensial mikrokalorimetrlı sistemadan foydalanildi.

Tadqiqotda qo'yidagi adsorbsion modellardan foydalanildi:

Freyndlix modeli
$$a = kp^{1/n} \quad (1)$$

bu yerda a -adsorbsiya mmol/g; p – adsorbsion muvozanat vaqtidagi bosim; k va $1/n$ -tajribadan topiladigan izotermaga xos o'zgarmas qiymatlar.

Lengmyur modeli
$$a = a_m \frac{kp}{1+kp} \quad (2)$$

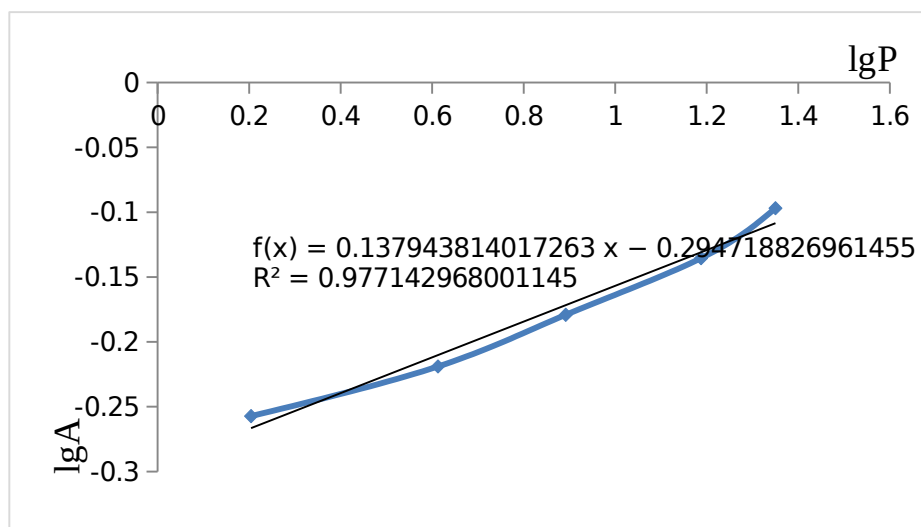
bu yerda a -adsorbsiya mmol/g; a_m -maksimal adsorbsiya mmol/g, p – adsorbsion muvozanat vaqtidagi bosim; k -monomolekulyar adsorbsiyalanish muvozanat konstantasi.

Dubinın-Radushkevich modeli
$$a = a_m \exp(-k \varepsilon^2) \quad (3)$$

bu yerda a -adsorbat miqdori (mmol/g); a_m -adsorbatning to'yinganlik sig'imi (mmol/g); k_{D-R} = Dubinın-Radushkevich izotermasi doimiysi (mol^2/J^2) va ε -Dubinın–Radushkevich izoterma doimiysi.

OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING XULOSASI

Ma'lumki, turli xil adsorbentlarning adsorbsiyalanish qobiliyati sezilarli darajada o'zlarining kristall, amorf, kapillyar-g'ovak tuzilishi va makromolekulalarining molekulyar taxlanishiga bog'liq. Adsorbentlarning adsorbsiyalash qobiliyatini turli xil adsorbsion modellar asosida ularga tegishli parametrlari bo'yicha tegishli xulosalar qilinadi. Ushbu parametrlarini tahlil qilishda Freyndlix, Lengmyur, Dubinın-Radushkevich kabi adsorbsion modellardan foydalanildi [5]. O'tkazilgan tadqiqotlar asosida olingan izotermalarni Freyndlix tenglamasi bo'yicha tahlil qilinib unga tegishli parametrlar hisoblab topildi. Freyndlix modeli odatda geterogen sirt uchun adsorbsiya xususiyatlarini tavsiflash uchun ishlatiladi. O'zgarmas temperaturada qattiq adsorbent sirtiga yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent og'irligi orasidagi bog'lanish Freyndlixning adsorbsiya tenglamasi bilan ifodalanadi.



1-rasm. Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasining Freyndlix tenglamasi koordinatalarida n-geptan bug‘i bilan adsorbsiyalanish izotermasi

1-rasmdagi Freyndlixning adsorbsiyalanish izotermasidan unga tegishli bo‘lgan Freyndlix konstantalari topildi. Bizga ma’lumki Freyndlix tenglamasi adsorbsiyalanish jarayonini izohlashda undagi K_F va $1/n$ konstantalarining qiymatlari bo‘yicha tahlil qilinadi. K_F va $1/n$ - tajribadan topiladigan o‘zgarmas qiymatlar. K_F – Freyndlix konstantasi bo‘lib, adsorbsiyalanish qobiliyatini ifodalaydi va u adsorbilanuvchi modda tabiatiga bog‘liq. Ularni 1-jadvaldan ko‘rishimiz mumkinki o‘rganilgan bionanokompozitsiyada izotermaga xos bo‘lgan (**n**) birdan katta qiymatni qabul qilmoqda, bu nazariyaga muvofiq adsorbat-adsorbent ta’sirlashish tabiati fizikaviy adsorbsiyaga mosdir.

1-jadval

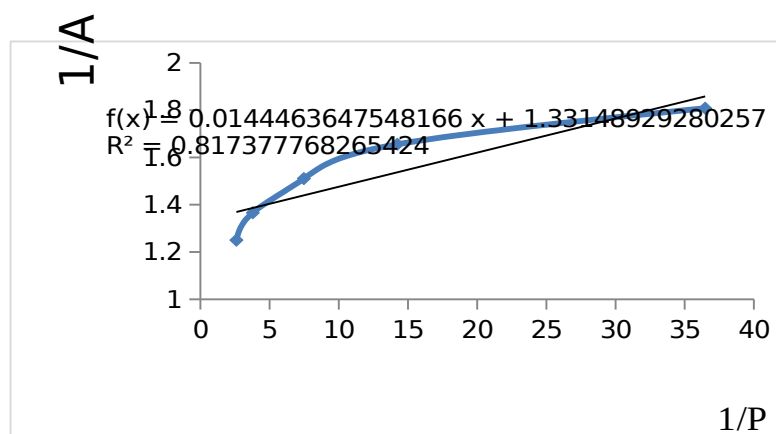
Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasini 303 K da n-geptan molekulasini bilan adsorbsiyalanish izotermalaridan hisoblab topilgan Freyndlix parametrlari

Freyndlix parametrlari	n	K_F	R^2
n-geptan	7,2516	0,5073	0,9771

Xuddi shuningdek Freyndlixni adsorbsiyalanish muvozanat konstantasi K_F ni qiymati ham (**n**) ni qiymatiga mos qiymatni ($K_F=0,5073$) qabul qilmoqda, ma’lumki

K_F ni qiymati qanchalik katta qiymatga ega bo'lsa adsorbat va adsorbent o'rtasidagi ta'sirlashishlar shuncha kuchli hisoblanadi.

Frendlixning chiziqli tenglamasidan olingan korrelyatsiya koeffitsiyentini qiymati $R^2 > 0,97$ dan katta bo'lmoqda. Bu ham adsorbat-adsorbent o'rtasida fizikaviy adsorbsiyalanish borishini ko'rsatadi. Yuqorida ta'kidlaganimizdek Frendlix modeli geterogen sirtli adsorbentlar hamda o'rtacha bosimlardagi o'tkazilgan adsorbsiya tadqiqotlari uchun o'zining yaxshi ifodasini beradi. Katta va kichik bosimlardagi adsorbsiya uchun esa boshqa modellar jumladan **Lengmyur** modeli qo'llaniladi.



2-rasm. Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasining Lengmyur tenglamasi koordinatalarida n-heptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasi

Lengmyur nazariyasi kichik va katta bosimlarda adsorbsiyani to'g'ri aks ettiradi. Bosim juda kichik bo'lsa, $1+K_L$ ni hisobga olmasa xam bo'ladi va u izotermadagi birinchi to'g'ri chiziqni ifodalaydi, katta bosimlarda esa $K_L=1$ bo'ladi, unda $a=a_m$ bo'ladi, yani adsorbsiya maksimumga yetgandan keyin bosim ortsa xam adsorbsiya o'zgarmay qoladi.

2-rasmdagi Lengmyurning adsorbsiyalanish izotermasidan unga tegishli bo'lgan Lengmyur konstantalari topildi. 2-jadvaldan ko'rishimiz mumkinki molekulaning monoqavat sig'imi (a_m) kichik Lengmyur konstantasi K_L esa katta qiymatga qiymatga ega bo'lmoqda. Ma'lumki Lengmyur konstantasi K_L adsorbent bilan adsorbat o'rtasidagi o'zaro ta'sirlashish energiyasini ifodalaydi.

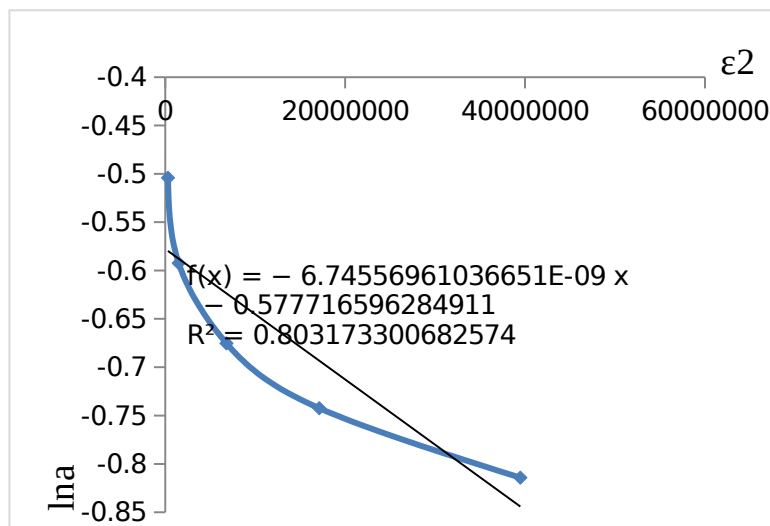
**Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasini 303 K da n-heptan molekulasini
bilan adsorbsiyalanish izotermalaridan hisoblab topilgan Lengmyur
parametrlari**

Lengmyur parametrlari	a_m mmol/g	K_L	R^2
n-heptan	0,7510	92,4652	0,8174

Bu adsorbat-adsorbent o'rtasidagi o'zaro ta'sirlashish qanchalik kuchli bo'lsa, K_L ning qiymati shunchalik katta bo'ladi. Jadvaldan shuni xulosa qilishimiz mumkinki, adsorbent tarkibida bir xil energiyaga ega bo'lgan aktiv markazlar (monoqavatlar) soni oz miqdorda bo'lishiga qaramasdan adsorbat bilan ancha mustahkam ta'sirlashmoqda. Korrelyatsiya koeffitsiyentini qiymati ham mos ravishda monomolekulyar ($R^2 > 0,8$) adsorbsiyalanishga xos qiymatni qabul qildi.

Ma'lumki, Lengmyurning nazariyasi monomolekulyar adsorbsiyalanish jarayonini ifodalaydi. Lengmyur modeli fizik va kimyoviy adsorbsiyalanish jarayonlarini ham ozgina xatolik bilan yaxshi natijalar beradi. Bundan tashqari Lengmyur o'zining formulasini gomogen (tekis sirtli) adsorbentlarga adsorbat molekulalarining yutilishi misolida tekshirib ko'rdi. Lekin bu nazariya adsorbentlarning mayda g'ovaklarida sodir bo'ladigan adsorbsiyalanishni tushuntirib bera olmaydi. Bunday adsorbsiyalanish jarayonini Dubinning bir qator olimlar bilan olib borgan tadqiqotlari natijasida mikrog'ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasi yaxshi tushuntirib bera oldi [6-11]. Unga binoan mikrog'ovaklarda adsorbat molekulalarining mikrog'ovaklar bilan ta'sirlanishi qolgan g'ovaklarga nisbatan katta bo'ladi hamda adsorbsiyalanish past nisbiy bosimlarda ko'p bo'lishi bilan tushuntiriladi. MHTN adsorbent mikrog'ovak hajmlari bo'yicha barcha ma'lumotlarni ifodalaydi va mikrog'ovaklardagi adsorbsiyalanish hodisasini muvozanatini aniqlashda hozirda amaliyotda keng ishlatiladi. Dubinin-Radushkevich izotermasi odatda adsorbsiya mexanizmini Gauss energiya taqsimoti bilan geterogen sirtga

ifodalash uchun qo'llaniladi. Dubinin va Radushkevich adsorbsiyalanishning egri chizig'ini xarakteri sorbentning g'ovak tuzilishi bilan bog'liq deb hisobladi. Bunda g'ovakda sodir bo'ladigan adsorbsiyalanishni fizikaviy yoki kimyoviy adsorbsiyalanish ekanligini farqlay olish uchun Dubinin-Radushkevich esa Polyanini potensial maydon nazariyasini rivojlantirib undan foydalanishdi.



3-rasm. 303 K da gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasining Dubinin-Radushkevich tenglamasi koordinatalarida n-heptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasi

3-rasmdagi Dubinin-Radushkevichning adsorbsiyalanish izotermasidan unga tegishli bo'lgan Dubinin-Radushkevich konstantalari topildi.

3-jadvaldan adsorbsiyaning to'yinganlik sig'imi a_m ortganligini ko'rishimiz mumkin. Bu adsorbent tarkibi mikrog'ovaklarga ancha boy ekanligidan dalolatdir. K_{D-R} o'rtacha yutilish energiyasini ifodalovchi Dubinin-Radushkevich doimiysi. Bu faqat adsorbat turiga bog'liq bo'lgan doimiy parametrdir. K_{D-R} g'ovakni adsorbsiyalanish qobiliyatiga, uning hajmi ta'sir qiladigan qiymat bo'lib, agar mikrog'ovaklarning hajmi qanchalik ko'proq bo'lsa, adsorbent-adsorbat o'rtasida yuqori maksimal bog'lanish energiyasiga ega bo'ladi.

3-jadval

Gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasini 303 K da n-heptan molekulasini

bilan adsorbsiyalanish izotermalaridan hisoblab topilgan Dubinin-Radushkevich parametrlari

D-R parametrlari	a_m mmol/g	K_{D-R}	E, J/mol	R^2
n-heptan	1,0	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$8,45 \cdot 10^3$	0,8032

Adsorbat molekulasining erkin energiyasi (**E**), ya'ni adsorbent sirt yuzasidagi adsorbat molekulalarini harakati uchun zarur bo'lgan energiya. **E** ning qiymati adsorbsiyaning tabiatini ya'ni uning fizik yoki kimyoviy ekanligini ifodalaydi. Mazkur ishda adsorbsiya energiyasi $E=8.45$ kJ/mol bo'lib, bu 8 kJ/mol ga yaqin, bu esa adsorbsiya amalga oshirilgan 303 K haroratda fizikaviy adsorbsiyalanish jarayoni borishini ko'rsatadi. Dubinin-Radushkevich ma'lumotlari bo'yicha korrelyatsiya koeffitsiyentining qiymati ($R^2>0,80$) dan yuqori bo'lmoqda.

Demak, DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-heptan molekulasini adsorbsiyalanishining Freyndlix, Lengmyur va Dubinin-Radushkevichning adsorbsion modellari bo'yicha tahlillarini xulosa qiladigan bo'lsak, ushbu o'rganilgan modellardan Freyndlixning adsorbsion modeli n-heptan molekulasini gibril bionanokompozitga adsorbsiyalanishini eng yaxshi ifodalar ekan. Bunga sabab, Freyndlix modeli bo'yicha topilgan barcha adsorbsion parametrlar ya'ni (**n**) ga mos ravishda K_F o'zgardi, hamda eng katta korrelyatsiya koeffitsiyenti (R^2)ga ega bo'ldi. Lengmyur va Dubinin-Radushkevichning modellari bo'yicha hisoblab topilgan adsorbsion parametrlarida bir-biriga nomutanosiblik kuzatildi va bularda korrelyatsiya koeffitsiyentining (R^2) qiymatlari Freyndlix modeliga nisbatan kichik qiymatlarni qabul qildi.

XULOSALAR

1. Gibril diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsiyasini n-heptan molekulasini bilan olingan adsorbsiyalanish izotermasi Freyndlix, Lengmyur va Dubinin-Radushkevichning adsorbsion parametrlari hisoblab topildi.
2. Dubinin-Radushkevichning adsorbsiya energiyasi $E=8.45$ kJ/mol bo'lib, bu 8 kJ/mol ga yaqin, bu esa unda fizikaviy adsorbsiyalanish jarayoni borishini ko'rsatadi.

3. O'rganilgan turli adsorbsion modellar bo'yicha gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan molekulasining adsorbsiyalanish jarayoni Freyndlixning adsorbsion modeliga mos kelishi topildi.

4. Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan molekulasining adsorbsiyasidan, adsorbent tarkibi mikrog'ovakli qatlamlardan iborat ekanligi ularda esa bir xil energiyaga ega bo'lgan aktiv markazlar bo'lmasligi hamda polimolekulyar adsorbsiyalanish jarayoni sodir bo'lishi aniqlandi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Inês Portugal, Vânia M. Dias, Rui F. Duarte, Dmitry V. Evtuguin. Hydration of Cellulose-Silica Hybrids Assessed by Sorption Isotherms// J. Phys. Chem. B. -2010. - V.114(11). -R. 4047-4055. DOI: 10.1021/jp911270y
2. Vitaly Kocherbitov, Stefan Ulvenlund, Maria Kober, Kjell Jarring, and Thomas Arnebrant. Hydration of Microcrystalline Cellulose and Milled Cellulose Studied by Sorption Calorimetry // The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(12), P. 3728–3734. DOI: 10.1021/jp711554c
3. Ayawei, N., Ebelegi, A. N. and Wankasi, D. (2017) Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, Hindawi Journal of Chemistry Volume 2017, Article ID 3039817, 11 pages //doi.org/10.1155/2017/ 3039817
4. Gion Calzaferri, Samuel H. Gallagher, Dominik Brühwiler, Multiple equilibria describe the complete adsorption isotherms of nonporous, microporous, and mesoporous adsorbents. Journal Microporous and Mesoporous Materials. V. 330, (2022), DOI.org /10.1016/j.micromeso. 2021.111563
5. Fomkin, A.A., Petukhova, G.A. Features of Gas, Vapor, and Liquid Adsorption by Microporous Adsorbents. Russ. J. Phys. Chem. 94, 516–525 (2020). DOI.org/10.1134/S0036024420030097.
6. Hutson, N.D., Yang, R.T. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. Adsorption 3, 189–195 (1997). DOI.org/10.1007/BF01650130.

7. A. Yarkulov, B. Umarov, F. Rakhmatkarieva, N. Kattaev, Kh. Akbarov, E. Berdimurodov. Diacetate Cellulose-Silicon Bionanocomposite Adsorbent for recovery of Heavy Metal ions and Benzene Vapours: An Experimental and Theoretical Investigation// Biointerface Research in Applied Chemistry- Open-Access Journal (ISSN: 2069-5837). –2022, –V. 12(3), –P. 2862-2880
8. A.Yu. Yarkulov, B.U. Sagdullayev, B.S. Umarov, F.G. Rakhmatkariyeva, Kh.I. Akbarov. Precision Adsorption–Calorimetric Investigations Of Thermodynamic Properties Of Hybrid Nanocompositions Of Diacetate Cellulose–Silica // International Journal of Advanced Science and Technology –2020, –V. 29(12), –P. 2936-2943
9. А.Ю. Яркуллов. Термодинамические свойства гибридных диацетат целлюлозы кремнеземных наноконпозиций. СамДУ илий ахборотнома. Самарқанд 2020. 3-сон (121) – С. 50-54
10. Akhror Yarkulov, Mirazim Sobitov, Bakhrom Umarov, Feruza Rakhmatkarieva, Bakhtiyor Sagdullaev, Khamdam Akbarov. Thermodynamics of adsorption of heptane molecules by hybrid bionanocomposite diacetatecellulose-silica. Problems in the Textile and Light Industry in the Context of Integration of Science and Industry and Ways to Solve Them AIP Conf. Proc. 3045, 030062-1–030062-6; DOI.org/10.1063/5.0197594
11. Яркуллов А.Ю., Сагдуллаев Б.У., Акбаров Х.И. Термодинамика адсорбции молекулы н-гептана гибридным бионаноконпозитом диацетатцеллюлоза-кремнезем // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2024. 1(115). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/16610>. С. 46-50.